

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-147303
 (43)Date of publication of application : 29.05.2001

(51)Int.CI. G02B 1/11
 H01J 9/24

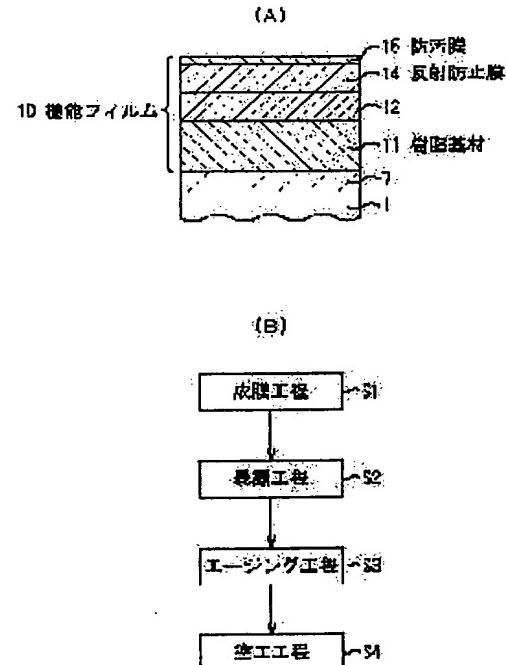
(21)Application number : 11-330760 (71)Applicant : SONY CORP
 (22)Date of filing : 22.11.1999 (72)Inventor : ITO OSAMU

(54) METHOD FOR PRODUCING FUNCTIONAL FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve adhesion of an dirt-proof, film to the surface of an antireflection film in a method for producing a functional film.

SOLUTION: In order to produce a functional film 10, a film-forming step S1 is first carried out. In the step S1, an antireflection film 14 is formed continuously on the surface of a resin substrate 11 wound in to a roll shape, while allowing the substrate 11 to run in a hermetically sealed atmosphere, and the substrate 11 is rewound into a roll shape. An exposure step S2 is then carried out. In the step S2, the wound substrate 11 is rewound in an open atmosphere, and the surface of the formed antireflection film 14 is activated naturally by exposure to the air. A coating step S4 in which the activated surface of the antireflection film 14 is coated with a coating solution containing an dirt-proof material, and the coating solution is dried to form an dirt-proof film 15 is carried out. After the preparation of the coating solution and before the coating, an aging step S3 is carried out so that the reactivity of the coating solution is enhanced, and the fixation of the antifouling film 15 on the surface of the antireflection film 14 is promoted.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The membrane formation process which carries out continuation membrane formation of the antireflection film on the front face of this resin base material, and is again rolled round in the shape of a roll, and by rolling and changing this rolled-round resin base material in an open ambient atmosphere, making it run the resin base material wound in the shape of a roll in a sealing ambient atmosphere. The exposure process which exposes the formed antireflection film to atmospheric air, and carries out natural activation of the front face. The manufacture approach of the functional film characterized by performing the coating process which carries out coating of the coating liquid containing the antifouling matter to the front face of this activated antireflection film, and dries on it, and forms the antifouling film in it, and improving the adhesion of this antifouling film to the front face of this antireflection film.

[Claim 2] Said membrane formation process is SiO₂ to the maximum upper layer as this antireflection film. The optical multilayers containing a layer are formed. Said exposure process is this SiO₂. Make the moisture in atmospheric air act on a layer, and natural activation of the front face is carried out. Said coating process is the manufacture approach of the functional film according to claim 1 characterized by carrying out coating of the coating liquid which added the phosphoric ester containing a perfluoro radical to the solution which makes a solute the antifouling matter of the silicon system containing a perfluoro radical as a catalyst.

[Claim 3] Said exposure process is the manufacture approach of a functional film according to claim 2 that temperature is characterized by for humidity rolling this resin base material the rate for part [for 5m/], and 10m/, and changing it at 25 degrees C **3 degrees C in the open ambient atmosphere adjusted to **5% 60%.

[Claim 4] Said coating process is the manufacture approach of the functional film according to claim 2 characterized by raising the reactivity of this coating liquid by aging before carrying out coating after preparing this coating liquid, with promoting the immobilization of this antifouling film to the front face of this antireflection film.

[Claim 5] The membrane formation process which carries out continuation membrane formation of the antireflection film on the front face of this resin base material, and is again rolled round in the shape of a roll while making it run the resin base material wound in the shape of a roll. In the manufacture approach of a functional film of performing the coating process which carries out continuation coating of the coating liquid which contains the antifouling matter while making it running this rolled-round resin base material again to the front face of this antireflection film, and dries, and forms the antifouling film. The manufacture approach of the functional film characterized by performing the aging process which raises the reactivity of this coating liquid by aging before carrying out coating after preparing this coating liquid, with promotes the immobilization of the antifouling film to the antireflection film.

[Claim 6] Said coating process is the manufacture approach of the functional film according to claim 5 characterized by carrying out coating of the coating liquid which added the phosphoric ester containing a perfluoro radical to the solution which makes a solute the pollutant of the silicon system containing a perfluoro radical as a catalyst.

[Claim 7] Said aging process is the manufacture approach of the functional film according to

claim 6 characterized by temperature being that to which humidity leaves this coating liquid within the limit of 1 hour 60% at 25 degrees C **3 degrees C in the ambient atmosphere which is **5%.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of the functional film mainly stuck on the panel glass front face of a cathode-ray tube (CRT).

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, in the display represented by the cathode-ray tube (CRT) etc., the functional film is stuck on the front face of the panel by which an image is displayed through adhesives or binders, such as ultraviolet curing mold resin. This functional film carries out the laminating of these on the resin base material used as a base material, combining suitably the film with various kinds of functions, such as the explosion-proof auxiliary effectiveness, the antistatic effectiveness, the permeability adjustment effectiveness, the acid-resisting effectiveness, and the antifouling effectiveness, it was formed and what carried out the laminating of the rebound ace court film, the transparency electric conduction film, an antireflection film, and the antifouling film to order on the resin base material is known as that example.

[0003] The antifouling film is what the dirt which dirt, such as a fingerprint, could not adhere to the front face easily, and once adhered also becomes from the resin of the fluorine system it enabled it to remove easily by wiping with dry cloth, wiping with a damp towel, etc. here. The coating liquid which added the phosphoric ester containing a perfluoro radical to the solution which makes a solute the silicon system ingredient containing a perfluoro radical as a catalyst, and was formed is applied on an antireflection film, and it is formed by drying this further.

[0004] Thus, immediately after formation of the antifouling film used as the outermost layer, the functional film which formed the rebound ace court film, the transparency electric conduction film, an antireflection film, and the antifouling film on the resin base material, and was obtained is rolled round in the shape of a roll, is kept, is pulled out from this roll on the occasion of use, and is stuck on a stuck field, for example, the panel glass front face of CRT, through adhesives (ultraviolet curing mold resin) or a binder.

[0005] In addition, as the attachment approach to the panel glass front face of such a functional film, as shown in drawing 5 , ultraviolet curing mold resin 7a is first applied to the front face of panel glass 1. Next, an other end side is carried on ultraviolet curing mold resin 7a, holding the functional film 10 in the condition of having floated the end side from ultraviolet curing mold resin 7a by the film grip 304. And the whole surface of the functional film 10 is carried on ultraviolet curing mold resin 7a by lowering the film grip 304 and making an end side contact ultraviolet curing mold resin 7a gradually, making it run a pressure roll 305 towards an end side from that other end side on this functional film 10. Then, by irradiating ultraviolet rays from on this functional film 10, ultraviolet curing mold resin 7a is stiffened, and this sticks the functional film 10 on panel glass 1.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] If the attachment side is polluted when sticking a functional film on a panel glass front face with the adhesives which consist of ultraviolet curing mold resin for example, even if it stiffens ultraviolet curing mold resin by UV irradiation, this

functional film will exfoliate easily from a panel glass front face. And if exfoliation of a functional film takes place in this way, the process of re-sticking this will be needed and it will produce un-arranging [that the cost of the cathode-ray tube using this functional film as a result becomes high].

[0007] Moreover, it may replace with ultraviolet curing mold resin 7a, and the functional film 10 may be stuck on the front face of panel glass 1 using a binder. If a functional film is exfoliated that obtained CRT should be regenerated as recycle after product shipment when it sticks on a panel glass front face especially using a binder for example, it will become difficult for a binder to remain in a panel glass front face, and to carry out the reuse of this. And if a reuse becomes difficult in this way, it will produce un-arranging [that the cost of the cathode-ray tube using this functional film as a result becomes high].

[0008] This invention was made in view of said situation, and the place made into the purpose is to offer the manufacture approach of a functional film of having made the reuse of panel glass possible and having reduced the cost of a cathode-ray tube.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The following means were provided in order to attain the purpose of this invention mentioned above. Namely, the manufacture approach of the functional film concerning this invention The membrane formation process which carries out continuation membrane formation of the antireflection film on the front face of this resin base material, and is again rolled round in the shape of a roll, and by rolling and changing this rolled-round resin base material in an open ambient atmosphere, making it run the resin base material wound in the shape of a roll in a sealing ambient atmosphere The exposure process which exposes the formed antireflection film to atmospheric air, and carries out natural activation of the front face, The coating process which carries out coating of the coating liquid containing the antifouling matter to the front face of this activated antireflection film, and dries on it, and forms the antifouling film in it is performed, and it is characterized by improving the adhesion of this antifouling film to the front face of this antireflection film. Specifically, said membrane formation process is SiO₂ to the maximum upper layer as this antireflection film. The optical multilayers containing a layer are formed. Said exposure process is this SiO₂. The moisture in atmospheric air is made to act on a layer, natural activation of the front face is carried out, and said coating process carries out coating of the coating liquid which added the phosphoric ester containing a perfluoro radical to the solution which makes a solute the antifouling matter of the silicon system containing a perfluoro radical as a catalyst. Preferably, at 25 degrees C **3 degrees C, humidity rolls this resin base material the rate for part [for 5m/], and 10m/in the open ambient atmosphere adjusted to **5% 60%, and temperature changes said exposure process. Said coating process raises the reactivity of this coating liquid by aging, before carrying out coating after preparing this coating liquid depending on the case, with promotes the immobilization of this antifouling film to the front face of this antireflection film.

[0010] Moreover, the membrane formation process which carries out continuation membrane formation of the antireflection film on the front face of this resin base material, and is again rolled round in the shape of a roll while this invention makes it run the resin base material wound in the shape of a roll, In the manufacture approach of a functional film of performing the coating process which carries out continuation coating of the coating liquid which contains the antifouling matter while making it running this rolled-round resin base material again to the front face of this antireflection film, and dries, and forms the antifouling film It is characterized by performing the aging process which raises the reactivity of this coating liquid by aging before carrying out coating after preparing this coating liquid, with promotes the immobilization of the antifouling film to the antireflection film. Specifically, said coating process carries out coating of the coating liquid which added the phosphoric ester containing a perfluoro radical to the solution which makes a solute the pollutant of the silicon system containing a perfluoro radical as a catalyst. In this case, as for said aging process, humidity leaves [temperature] this coating liquid within the limit of 1 hour 60% at 25 degrees C **3 degrees C in the ambient atmosphere which is **5%.

[0011] As a result of this invention person's inquiring wholeheartedly about a binder remaining in

the above-mentioned panel glass front face, when a functional film was rolled round in the shape of a roll and the cause was kept, it resulted in the judgment that it is in the so-called set-off from which some antifouling film moves to the resin base material rear face (the field in which an antireflection film, the antifouling film, etc. were formed, and field of the opposite side) of a functional film. That is, since dirt etc. cannot adhere easily, if the antifouling film is carrying out the set-off of the antifouling film to said resin base material rear face used as the field which touches a binder, this set-off part as well as the antifouling film will act, and an adhesive property with a binder will become weak. Therefore, if a functional film is exfoliated, a binder will remain in a panel glass [not a resin film but] side. So, by the manufacture approach of the functional film of this invention, in atmospheric air, at least, the resin base material roll after the antireflection film membrane formation by sputtering etc. is rolled once, and is changed.

Temperature is [the humidity of the environment at that time] about 60% at about 25 degrees C. Moisture adheres on the surface of an antireflection film by this atmospheric-air exposure, and it activates chemically. It is possible for adhesion to become good by carrying out coating of the coating liquid to the front face by which natural activation was carried out, and to prevent the set-off of the antifouling film mentioned above. Moreover, before carrying out coating of the coating liquid to the antireflection film, coating liquid is aged in the liquid pan of a roll coater. Thereby, the reactivity of coating liquid becomes high and is promptly fixed to the front face of an antireflection film. The antifouling film is not imprinted by the rear face of a resin base material even if it rolls round a resin base material after coating for this reason.

[0012]

[Embodiment of the Invention] With reference to a drawing, the gestalt of operation of this invention is explained to a detail below. Drawing 1 expresses the manufacture approach of the functional film concerning this invention, and it is process drawing in which (A) shows the sectional view of a functional film, and (B) shows the manufacture approach. (A) In inside, a sign 10 is a functional film. On the resin base material 11, this functional film 10 is the thing of a configuration of having carried out the laminating of the rebound ace court film 12, an antireflection film (the transparency electric conduction film being included) 14, and the antifouling film 15 to this order as functional film, in this example, is stuck on the front face of the panel glass 1 of a cathode-ray tube through a binder 7, and is used. In addition, as illustrated, as for this functional film 10, the rear face of that resin base material 11 is stuck on the front face of panel glass 1, and the antifouling film 15 is located in the outermost layer.

[0013] The functional film shown in (A) is manufactured according to the process shown in (B). The membrane formation process S1 is performed first, and making it run the resin base material 11 wound in the shape of a roll in a sealing ambient atmosphere, continuation membrane formation of the antireflection film 14 is carried out by sputtering etc. on the front face of the resin base material 11, and it rolls round in the shape of a roll again. In addition, coating of the rebound ace court film 12 which consists of acrylic resin etc. beforehand is carried out to the front face of the resin base material 11 which consists of a PET etc. Next, by performing the exposure process S2, and rolling and changing the resin base material 11 rolled round in the shape of a roll in an open ambient atmosphere, an antireflection film 14 is exposed to atmospheric air, and natural activation of the front face is carried out. Coating process S4 is performed through the aging process S3 after this. Coating process S4 carries out coating of the coating liquid containing the antifouling matter to the front face of the antireflection film 14 by which natural activation was carried out, and dries on it, and forms the antifouling film 15 in it. Beforehand, the adhesion of the antifouling film 15 to the front face of an antireflection film 14 is improvable by performing natural activation at the exposure process S2. In addition, after preparing coating liquid, the aging process S3 inserted before back coating process S4 of the exposure process S2 is performed in order to raise the reactivity of coating liquid by aging before carrying out coating, with to promote the immobilization of the antifouling film 15 to the front face of an antireflection film 14.

[0014] Preferably, the membrane formation process S1 is SiO₂ to the maximum upper layer as an antireflection film 14. The optical multilayers containing a layer are formed. Moreover, the exposure process S2 is SiO₂. The moisture in atmospheric air is made to act on a layer, and

natural activation of the front face is carried out. Coating process S4 carries out coating of the coating liquid which added the phosphoric ester containing a perfluoro radical to the solution which makes a solute the antifouling matter of the silicon system containing a perfluoro radical as a catalyst. In this case, at 25 degrees C **3 degrees C, humidity rolls the roll-like resin base material 11 the rate for part [for 5m/], and 10m/in the open ambient atmosphere adjusted to **5% 60%, and temperature changes the exposure process S2. Similarly, at 25 degrees C **3 degrees C, temperature performs the aging process S3, when humidity leaves coating liquid within the limit of 1 hour in 60% ambient atmosphere it is [ambient atmosphere] **5%.

[0015] The antifouling film used for a functional film is fluororesin. After carrying out coating of the coating liquid containing such antifouling matter, water-repellent antifouling property is discovered because a fluororesin combines with the front face and chemistry target of an antireflection film 14. It dries, after applying coating liquid in the coating process of this coating liquid, and it rolls round in the shape of a roll. this sake -- a fluororesin -- SiO₂ etc. -- from -- if it has not combined with the becoming front face and chemistry target of an antireflection film 14, a fluororesin will imprint at the rear face of the resin base material 11. The binder 7 used for attachment will remain to the CRT side at the same time a film will exfoliate simply, if the functional film 10 which the fluororesin imprinted is stuck on a rear face at CRT.

[0016] From chemical results of an investigation, it became clear that moisture was participating in the chemical bond in the interface between an antireflection film 14 and the antifouling film 15. Since membranes are formed by the spatter etc. in a high vacuum, adsorption of the moisture to the front face in a membrane formation phase has very few antireflection films 14. Then, before applying coating liquid, the roll of the resin base material 11 which formed the antireflection film 14 is rolled and changed in atmospheric air. The roll-like resin base material 11 is covered over a roll **** machine, and, specifically, this is rolled round with another roll reel. This aims at adsorption of the moisture to the front face of an antireflection film 14. 60% **5% is [humidity] suitable for temperature to the appearance which mentioned the condition above at 25 degrees C **3 degrees C, and minute's is suitable for a rolling-up rate to it in a part for 5m/, and about 10m /. SiO₂ located in the front face of an antireflection film 14 by this Moisture sticks to a layer and natural activation is carried out.

[0017] Thus, the exposure process S2 aims the aging process S3 at raising the reactivity by the side of coating liquid, while aiming at activation of the front face of the antireflection film 14. before spreading -- coating liquid -- the inside of a liquid pan -- 30 minutes -- or it ages for 60 minutes. The environmental condition is the same as that of the exposure process S2. It is possible by introducing the moisture in atmospheric air into coating liquid to raise chemical reactivity. However, if it ages too much, in order that coating liquid itself may deteriorate quickly and it may not react to the front face and chemistry target of the antireflection film 14, aging time amount limits to 60 minutes.

[0018] Drawing 2 is the graph which showed the manifestation time amount of the water-repellent antifouling property of the antifouling film. In the graph, elapsed time is taken along an axis of abscissa, and the contact angle is taken as a scale of the water-repellent engine performance along the axis of ordinate. The contact angle expresses the contact angle of the pure water dropped at the antifouling film, and it is so high that the value is large. [of water repellence] Among the graph, Curve A is the case of the antifouling film formed through the exposure process and the aging process according to this invention, and Curve B expresses the case of the conventional antifouling film. In this invention, the water-repellent engine performance has appeared more for a short time, and it is shown that the front face of coating liquid and an antireflection film reacts promptly so that clearly from a graph. It can prevent imprinting at the rear face in the process in which the antifouling film by which coating was carried out on the surface of the antireflection film rolls round a resin base material in the shape of a roll by this. On the other hand, conventionally, since a means to promote reactions, such as an exposure process and an aging process, after membrane formation of the antireflection film is not provided, by the time the water-repellent tightness after spreading discovers coating liquid, long time amount will be taken, and the amount of imprints of the antifouling film on the rear face of a functional film will increase.

[0019] With reference to drawing 3, the membrane formation process S1 shown in drawing 1 is explained concretely. (A) expresses the sputtering system used for membrane formation of an antireflection film. Moreover, (B) expresses the concrete example of a configuration of the antireflection film 14 formed on the resin base material 11 with which the rebound ace court film 12 was formed beforehand. illustration -- like -- an antireflection film 14 -- from optical multilayers -- becoming -- the order from the bottom -- the first pass (SiO_2) 141 and the second -- layer (ITO) 142 and the third -- layer (SiO_2) 143 -- the fourth layer (ITO) is 144 and the configuration which carried out the laminating of 145 [layer / fifth / (SiO_2)]. SiO_2 Functioning as a low refraction layer, ITO functions as a high refraction layer. In addition, ITO has conductivity with the multiple oxide of an indium and tin, and also has the antistatic effectiveness. The antireflection film 14 was formed so that reflected [outdoor daylight] might be softened and a desirable image could be displayed, and it is formed of the optical multilayers to which the laminating of the thin film material which was mentioned above, and with which refractive indexes differ like was carried out by turns. Here, an antireflection film 14 is SiO_2 to the maximum front face. It is constituted so that it may be located.

[0020] The sputtering system which forms an antireflection film 14 is equipped with the first sputtering room 104 and the second sputtering room 106 as shown in (A). The sputtering target cathode assembly object 110 and the reactant gas supply opening 112 are formed in the first sputtering room 104. Similarly, the sputtering target cathode assembly object 111 and the reactant gas supply opening 113 are formed also in the second sputtering room 106. Here, the sputtering target of the first sputtering room 104 is a silicon single crystal, and the target of the second sputtering room 106 is the metal indium which added tin. Moreover, the gas for sputtering is an argon and the reactant gas supplied to each sputtering room 104,106 is oxygen.

[0021] In order to form an antireflection film 14 with the sputtering system which has the starting configuration, the resin base material 11 is first supplied to the first sputtering room 104 along with a cooling roller 103 from film ***** 102, and the first pass (SiO_2) is formed here. Then, the second layer (ITO) is formed at the second sputtering room 106. Furthermore, after measuring the reflection factor after the second stratification with a detector 107, it rolls round with the film winder 108. Next, let out conversely what was rolled round with the winder 108, and the third layer is made to form along with a cooling roller 103 at the first sputtering room 104 (it only passes through the second sputtering room 106), and after measuring the reflection factor after the third stratification with a detector 109 similarly, it rewinds to ***** 102. The fourth layer is made to form at the second sputtering room 106 along with a cooling roller 103 (for it to only pass through the first sputtering room 104) from ***** 102 again, and after measuring the reflection factor after the fourth stratification with a detector 107, it rolls round to a winder 108. The fifth layer is made to form along with a cooling roller 103 at the first sputtering room 104 from a winder 108 again (it only passes through the second sputtering room 106), and after measuring the reflection factor after forming the fifth layer with a detector 109, it rolls round to ***** 102.

[0022] Drawing 4 is the mimetic diagram having shown concretely the coating process shown in drawing 1. The coating liquid 216 applied by applying coating liquid 216, letting the resin base material 11 in which even the antireflection film 14 was formed pass between roller 218a of the pair on the coating tub 217 which stored coating liquid 216, and 218b, and letting this resin base material 11 pass in a drier 219 continuously so that it may illustrate is dried, and the antifouling film which consists of fluororesin is formed. Then, the functional film 10 manufactured by having formed the antifouling film comes out of a dryer 219, is rolled round in the shape of a roll, and it is kept until use is presented. In addition, metal roll and roller 218b to which chrome plating of the roller 218a was carried out consists of rubber or elasticity resin, and lower roller 218a applies coating liquid 216 to the inferior surface of tongue (field in which the antireflection film was formed) of the resin base material 11 which it lets pass on it by being arranged at the condition that the lower part was immersed into coating liquid 216. In this invention, since the exposure process S2 and the aging process S3 which were shown in drawing 1 are performed before performing this coating process, the adhesion of the antifouling film to an antireflection film increases, and when the functional film 10 which came out of the dryer 219 is rolled round in

the shape of a roll, it is lost that the antifouling film is imprinted by that rear face.

[0023]

[Effect of the Invention] As explained above, before applying the coating liquid containing the antifouling matter according to this invention, by performing a volume substitute of a roll and aging of coating liquid, the reactivity on coating liquid and the front face of an antireflection film can be raised, and the manifestation time amount of water-repellent antifouling property ability can be shortened. Since this manifestation time amount becomes short, after applying coating liquid and drying, the chemical reaction in the interface of the antifouling film and an antireflection film by the time it rolls round in the shape of a roll progresses to some extent, and the amount of imprints of the antifouling film on the rear face of a functional film decreases. Consequently, while the adhesive property when sticking a functional film on CRT etc. improves, it is possible to prevent the fault to which a binder remains to the CRT [not a film but] side.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the mimetic diagram showing the manufacture approach of the functional film concerning this invention.

[Drawing 2] It is the graph which shows water-repellent manifestation ***** of the functional film manufactured according to this invention.

[Drawing 3] It is the mimetic diagram showing the membrane formation process included in the manufacture approach of the functional film concerning this invention.

[Drawing 4] It is the mimetic diagram showing the coating process included in the manufacture approach of the functional film concerning this invention.

[Drawing 5] It is the explanatory view showing the attachment approach of a functional film.

[Description of Notations]

1 [... A resin base material, 12 / ... The rebound ace court film, 14 / ... An antireflection film, 15 / ... The antifouling film, S1 / ... A membrane formation process, S2 / ... An exposure process, S3 / ... An aging process, S4 / ... Coating process] ... Panel glass, 7 ... A binder, 10 ... A functional film, 11

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

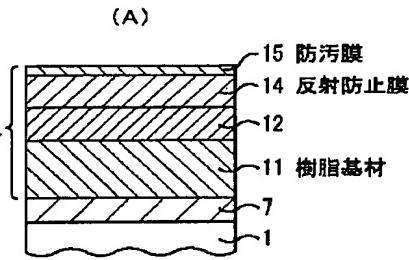
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

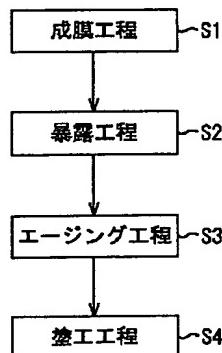
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

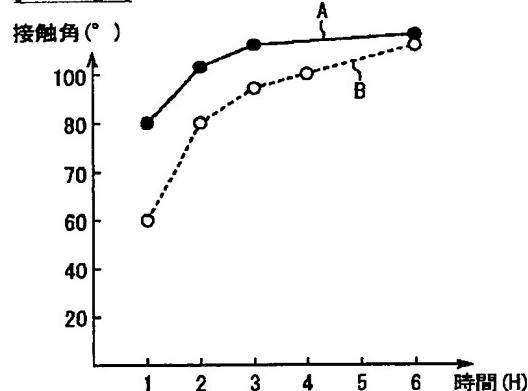
[Drawing 1]



(B)

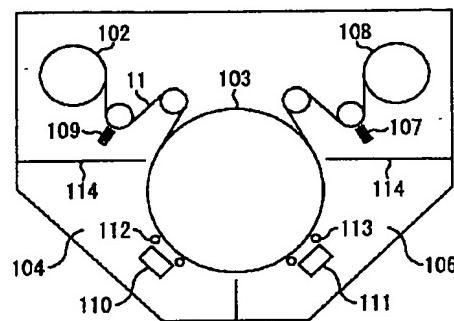


[Drawing 2]

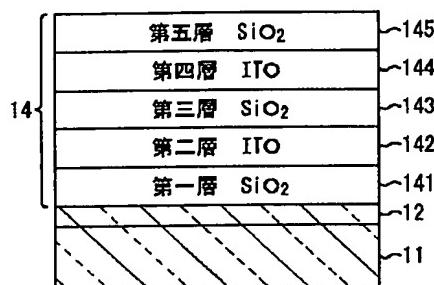


[Drawing 3]

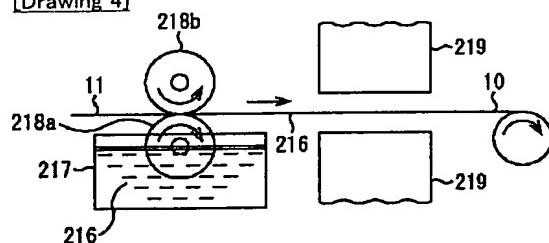
(A)



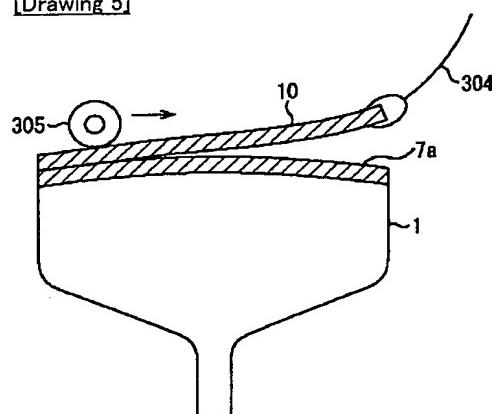
(B)



[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Translation done.]

(19)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-147303

(P2001-147303A)

(43)公開日 平成13年5月29日 (2001.5.29)

(51)Int.Cl.⁷

G 0 2 B 1/11
H 0 1 J 9/24

識別記号

F I

テ-73-ト⁷(参考)

H 0 1 J 9/24
C 0 2 B 1/10

A 2 K 0 0 9
A 5 C 0 1 2

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-330760

(22)出願日 平成11年11月22日 (1999.11.22)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 伊藤 修

岐阜県瑞浪市小日町1905番地 ソニー瑞浪
株式会社内

(74)代理人 100092336

弁理士 鈴木 晴敏

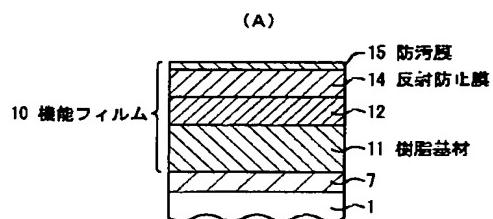
Fターム(参考) 2K009 AA08 AA15 BB24 CC03 CC24
CC42 DD02 DD04 DD08 EE02
5C012 AA02 BB07

(54)【発明の名称】機能フィルムの製造方法

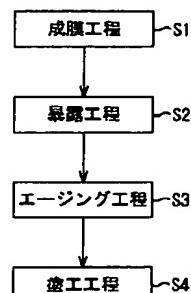
(57)【要約】

【課題】機能フィルムの製造方法において、反射防止膜の表面に対する防汚膜の密着性を改善する。

【解決手段】機能フィルム10を製造するため、先ず成膜工程S1を行ない、ロール状に巻回された樹脂基材11を密閉雰囲気中で走行させながら、反射防止膜14を樹脂基材11の表面に連続成膜して再びロール状に巻き取る。次に暴露工程S2を行ない、巻き取った樹脂基材11を開放雰囲気中で巻き換えることにより、成膜された反射防止膜14を大気に暴露してその表面を自然活性化する。この後、活性化された反射防止膜14の表面に防汚物質を含むコーティング液を塗工し且つ乾燥して防汚膜15を形成する塗工工程S4を行なう。加えて、コーティング液を調製した後塗工する前にエージング工程S3を行なうことでコーティング液の反応性を高め、以て反射防止膜14の表面に対する防汚膜15の固定化を促進する。



(B)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ロール状に巻回された樹脂基材を密閉雰囲気中で走行させながら、反射防止膜を該樹脂基材の表面に連続成膜して再びロール状に巻き取る成膜工程と、巻き取った該樹脂基材を開放雰囲気中で巻き換えることにより、成膜された反射防止膜を大気に暴露してその表面を自然活性化する暴露工程と、

活性化された該反射防止膜の表面に防汚物質を含むコーティング液を塗工し且つ乾燥して防汚膜を形成する塗工工程とを行ない、

該反射防止膜の表面に対する該防汚膜の密着性を改善することを特徴とする機能フィルムの製造方法。

【請求項2】 前記成膜工程は、該反射防止膜として最上層に SiO_2 層を含む光学多層膜を形成し、前記暴露工程は該 SiO_2 層に大気中の水分を作用させてその表面を自然活性化し、

前記塗工工程はバーフルオロ基を含有したシリコン系の防汚物質を溶質とする溶液に、バーフルオロ基を含有した燐酸エステルを触媒として加えたコーティング液を塗工することを特徴とする請求項1記載の機能フィルムの製造方法。

【請求項3】 前記暴露工程は、温度が $25^\circ C \pm 3^\circ C$ で湿度が $60\% \pm 5\%$ に調整された開放雰囲気中で、該樹脂基材を $5 m/min$ 乃至 $10 m/min$ の速度で巻き換えることを特徴とする請求項2記載の機能フィルムの製造方法。

【請求項4】 前記塗工工程は、該コーティング液を調製した後塗工する前にエージングを行なうことで該コーティング液の反応性を高め、以て該反射防止膜の表面に対する該防汚膜の固定化を促進することを特徴とする請求項2記載の機能フィルムの製造方法。

【請求項5】 ロール状に巻回された樹脂基材を走行させながら反射防止膜を該樹脂基材の表面に連続成膜して再びロール状に巻き取る成膜工程と、巻き取られた該樹脂基材を再び走行させながら防汚物質を含むコーティング液を該反射防止膜の表面に連続塗工し且つ乾燥して防汚膜を形成する塗工工程とを行なう機能フィルムの製造方法において、

該コーティング液を調製した後塗工する前にエージングを行なうことで該コーティング液の反応性を高め、以て反射防止膜に対する防汚膜の固定化を促進するエージング工程を行なうことを特徴とする機能フィルムの製造方法。

【請求項6】 前記塗工工程は、バーフルオロ基を含有したシリコン系の汚染物質を溶質とする溶液に、バーフルオロ基を含有した燐酸エステルを触媒として加えたコーティング液を塗工することを特徴とする請求項5記載の機能フィルムの製造方法。

【請求項7】 前記エージング工程は、温度が $25^\circ C \pm 3^\circ C$ で湿度が $60\% \pm 5\%$ の雰囲気に一時間程度とし

て該コーティング液を放置するものであることを特徴とする請求項6記載の機能フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主に陰極線管(CRT)のパネルガラス表面に貼着される機能フィルムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、陰極線管(CRT)などに代表される表示装置では、画像が表示されるパネルの表面に、紫外線硬化型樹脂などの接着剤或いは粘着剤を介して機能フィルムが貼着されている。この機能フィルムは、防爆補助効果、帯電防止効果、透過率調整効果、反射防止効果、防汚効果などの各種の機能を有した膜を適宜に組み合わせてこれらを基材となる樹脂基材上に積層し、形成されたもので、その一例として、樹脂基材上にハードコート膜、透明導電膜、反射防止膜、防汚膜を順に積層したものが知られている。

【0003】ここで、防汚膜は、その表面に指紋等の汚れが付着し難く、また一旦付着した汚れも乾拭き、水拭きなどで容易に除去できるようにしたフッ素系の樹脂からなるもので、バーフルオロ基を含有したシリコン系材料を溶質とする溶液に、バーフルオロ基を含有した燐酸エステルを触媒として加えて形成されたコーティング液が、反射防止膜上に塗布され、さらにこれが乾燥されることによって形成されたものである。

【0004】このように樹脂基材上にハードコート膜、透明導電膜、反射防止膜、防汚膜を形成して得られた機能フィルムは、最外層となる防汚膜の形成直後にロール状に巻き取られて保管され、使用に際してはこのロールから引出され、被貼着面、例えばCRTのパネルガラス表面に接着剤(紫外線硬化型樹脂)あるいは粘着剤を介して貼着される。

【0005】なお、このような機能フィルムのパネルガラス表面への貼着方法としては、図5に示すように、まずパネルガラス1の表面に紫外線硬化型樹脂7aを塗布する。次に、機能フィルム10を、その一端側をフィルム掴み304で紫外線硬化型樹脂7aより浮かした状態に掴みつつ、他端側を紫外線硬化型樹脂7aの上に載せる。そして、この機能フィルム10においてその他端側より一端側に向けて加圧ロール305を走行させつつ、フィルム掴み304を下げる一端側も漸次紫外線硬化型樹脂7aに当接させることにより、機能フィルム10の全面を紫外線硬化型樹脂7a上に載せる。その後、この機能フィルム10上から紫外線を照射することにより、紫外線硬化型樹脂7aを硬化させ、これにより機能フィルム10をパネルガラス1に貼着する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】機能フィルムを紫外線硬化型樹脂からなる接着剤でパネルガラス表面に貼着す

る場合、例えば貼着面が汚染されていると、紫外線照射により紫外線硬化型樹脂を硬化させても、この機能フィルムがパネルガラス表面から容易に剥離してしまう。そして、このように機能フィルムの剥離が起こると、これを再貼着するなどの工程が必要となり、結果として、この機能フィルムを用いた陰極線管のコストが高くなるといった不都合を生じてしまう。

【0007】又、紫外線硬化型樹脂7aに代えて粘着剤を用いて機能フィルム10をパネルガラス1の表面に貼り付ける場合もある。特に粘着剤を用いてパネルガラス表面に貼着した場合、例えば得られたCRTを製品出荷後、リサイクルとして再生処理すべく機能フィルムを剥離すると、粘着剤がパネルガラス表面に残ってしまい、これを再使用するのが困難になってしまう。そして、このように再使用が困難になると、結果としてこの機能フィルムを用いた陰極線管のコストが高くなるといった不都合を生じてしまう。

【0008】本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、パネルガラスの再使用を可能にして陰極線管のコストを低減した機能フィルムの製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決する為の手段】上述した本発明の目的を達成する為に以下の手段を講じた。即ち、本発明に係る機能フィルムの製造方法は、ロール状に巻回された樹脂基材を密閉雰囲気中で走行させながら、反射防止膜を該樹脂基材の表面に連続成膜して再びロール状に巻き取る成膜工程と、巻き取った該樹脂基材を開放雰囲気中で巻き換えることにより、成膜された反射防止膜を大気に暴露してその表面を自然活性化する暴露工程と、活性化された該反射防止膜の表面に防汚物質を含むコーティング液を塗工し且つ乾燥して防汚膜を形成する塗工工程とを行ない、該反射防止膜の表面に対する該防汚膜の密着性を改善することを特徴とする。具体的には、前記成膜工程は、該反射防止膜として最上層にSiO₂層を含む光学多層膜を形成し、前記暴露工程は該SiO₂層に大気中の水分を作用させてその表面を自然活性化し、前記塗工工程はパーフルオロ基を含有したシリコン系の防汚物質を溶質とする溶液に、パーフルオロ基を含有した燐酸エステルを触媒として加えたコーティング液を塗工する。好ましくは、前記暴露工程は、温度が25°C±3°Cで湿度が60%±5%に調整された開放雰囲気中で、該樹脂基材を5m／分乃至10m／分の速度で巻き換える。場合によっては、前記塗工工程は、該コーティング液を調製した後塗工する前にエージングを行なうことで該コーティング液の反応性を高め、以て該反射防止膜の表面に対する該防汚膜の固定化を促進する。

【0010】又、本発明は、ロール状に巻回された樹脂基材を走行させながら反射防止膜を該樹脂基材の表面に連続成膜して再びロール状に巻き取る成膜工程と、巻き

取られた該樹脂基材を再び走行させながら防汚物質を含むコーティング液を該反射防止膜の表面に連続塗工し且つ乾燥して防汚膜を形成する塗工工程とを行なう機能フィルムの製造方法において、該コーティング液を調製した後塗工する前にエージングを行なうことで該コーティング液の反応性を高め、以て反射防止膜に対する防汚膜の固定化を促進するエージング工程を行なうことを特徴とする。具体的には、前記塗工工程は、パーフルオロ基を含有したシリコン系の汚染物質を溶質とする溶液に、パーフルオロ基を含有した燐酸エステルを触媒として加えたコーティング液を塗工する。この場合、前記エージング工程は、温度が25°C±3°Cで湿度が60%±5%の雰囲気に一時間限度として該コーティング液を放置するものである。

【0011】本発明者は、前述の、パネルガラス表面に粘着剤が残ってしまうことについて鋭意研究した結果、その原因是、機能フィルムがロール状に巻き取られて保管された際、機能フィルムの樹脂基材裏面（反射防止膜、防汚膜等が形成された面と反対側の面）に防汚膜の一部が移る、いわゆる裏移りにあるとの見解に至った。すなわち、防汚膜は汚れ等が付着し難いものであることから、粘着剤に接する面となる前記樹脂基材裏面に防汚膜が裏移りしていると、この裏移り部分も防汚膜と同様に作用して粘着剤との接着性が弱くなる。したがって、機能フィルムを剥離すると、粘着剤は樹脂フィルムでなくパネルガラス側に残ってしまうのである。そこで、本発明の機能フィルムの製造方法では、スパッタリングなどによる反射防止膜成膜後の樹脂基材ロールを大気中にて少なくとも一度巻き換えている。その時の環境は例えば温度が25°C程度で湿度が60%程度である。この大気暴露により反射防止膜の表面に水分が付着し化学的に活性化される。自然活性化された表面にコーティング液を塗工することで密着性が良くなり、上述した防汚膜の裏移りを防ぐことが可能である。又、コーティング液を反射防止膜に塗工する前にロールコータの液パン中でコーティング液をエージングしている。これにより、コーティング液の反応性が高くなり、反射防止膜の表面に対して速やかに固定化される。この為、塗工後に樹脂基材を巻き取っても、防汚膜が樹脂基材の裏面に転写されることがない。

【0012】

【発明の実施の形態】以下図面を参照して本発明の実施の形態を詳細に説明する。図1は本発明に係る機能フィルムの製造方法を表わしており、(A)は機能フィルムの断面図、(B)はその製造方法を示す工程図である。(A)中で、符号10は機能フィルムである。この機能フィルム10は、樹脂基材11上に機能膜としてハードコート膜12、反射防止膜（透明導電膜を含む）14、防汚膜15をこの順に積層した構成のもので、本例においては陰極線管のパネルガラス1の表面に粘着剤7を介

して貼着され、使用されるものである。なお、図示したようにこの機能フィルム10は、その樹脂基材11の裏面がパネルガラス1の表面に貼着されるようになっており、防汚膜15は最外層に位置するようになっている。

【0013】(A)に示した機能フィルムは(B)に示した工程に従って製造される。まず成膜工程S1を行ない、ロール状に巻回された樹脂基材11を密閉雰囲気中で走行させながら、反射防止膜14を樹脂基材11の表面にスパッタリングなどで連続成膜して再びロール状に巻き取る。尚PETなどからなる樹脂基材11の表面には予めアクリル樹脂などからなるハードコート膜12が塗工されている。次に暴露工程S2を行ない、ロール状に巻き取られた樹脂基材11を開放雰囲気中で巻き換えることにより、反射防止膜14を大気に暴露してその表面を自然活性化する。その後エージング工程S3を経て塗工工程S4を行なう。塗工工程S4は、自然活性化された反射防止膜14の表面に防汚物質を含むコーティング液を塗工し且つ乾燥して防汚膜15を形成するものである。予め、暴露工程S2で自然活性化を行なうことにより、反射防止膜14の表面に対する防汚膜15の密着性を改善することができる。尚暴露工程S2の後塗工工程S4の前に挿入されたエージング工程S3は、コーティング液を調製した後、塗工する前にエージングを行なうことでコーティング液の反応性を高め、以て反射防止膜14の表面に対する防汚膜15の固定化を促進する為に行なわれる。

【0014】好ましくは、成膜工程S1は、反射防止膜14として最上層にSiO₂層を含む光学多層膜を形成する。又、暴露工程S2は、SiO₂層に大気中の水分を作用させてその表面を自然活性化する。塗工工程S4は、パーフルオロ基を含有したシリコン系の防汚物質を溶質とする溶液に、パーフルオロ基を含有した磷酸エステルを触媒として加えたコーティング液を塗工する。この場合、暴露工程S2は、温度が25°C±3°Cで湿度が60%±5%に調整された開放雰囲気中で、ロール状の樹脂基材11を例えば5m/分乃至10m/分の速度で巻き換える。同様に、エージング工程S3は、温度が25°C±3°Cで湿度が60%±5%の雰囲気中に一時間を限度としてコーティング液を放置することにより行なう。

【0015】機能フィルムに用いる防汚膜はフッ素系樹脂である。この様な防汚物質を含んだコーティング液を塗工した後、フッ素樹脂が反射防止膜14の表面と化学的に結合することで撥水防汚性が発現する。このコーティング液の塗工工程においてはコーティング液を塗布した後乾燥してロール状に巻き取る。この為、フッ素樹脂がSiO₂などからなる反射防止膜14の表面と化学的に結合していないと、フッ素樹脂が樹脂基材11の裏面に転写してしまう。裏面にフッ素樹脂が転写した機能フィルム10をCRTに貼り付けるとフィルムが簡単に剥

離してしまうと同時に、貼り付けに用いた粘着剤7がCRT側に残留してしまう。

【0016】化学的な調査結果から、反射防止膜14と防汚膜15との間の界面における化学結合には水分が関与していることが判明した。反射防止膜14はスパッタなどにより高真空中で成膜される為、成膜段階における表面への水分の吸着は非常に少ない。そこで、コーティング液を塗布する前に、反射防止膜14を成膜した樹脂基材11のロールを大気中で巻き換える。具体的には、ロール状の樹脂基材11をロール巻出機にかけ、これを別のロール巻取機で巻き取る。これは、反射防止膜14の表面への水分の吸着を目的とするものである。その条件は、前述した様に温度が25°C±3°Cで湿度が60%±5%が適当であり、巻取り速度は5m/分乃至10m/分程度が適当である。これにより、反射防止膜14の表面に位置するSiO₂層に水分が吸着し、自然活性化される。

【0017】この様に暴露工程S2は反射防止膜14の表面の活性化を目的とする一方、エージング工程S3はコーティング液側の反応性を高めることを目的とする。塗布前にコーティング液を液パン中で30分乃至60分間エージングする。その環境条件は暴露工程S2と同様である。コーティング液に大気中の水分を導入することにより化学的な反応性を高めることが可能である。但し、エージングを行ない過ぎるとコーティング液自体が急速に劣化し、反射防止膜14の表面と化学的に反応しなくなる為、エージング時間は60分を限度とする。

【0018】図2は、防汚膜の撥水防汚性の発現時間を示したグラフである。グラフでは、横軸に経過時間を取り、縦軸に撥水性能の尺度として接触角を取ってある。接触角は防汚膜に滴下した純水の接触角を表わしており、その値が大きい程撥水性が高い。グラフ中、カーブAは本発明に従って暴露工程及びエージング工程を経て成膜された防汚膜の場合であり、カーブBは従来の防汚膜の場合を表わしている。グラフから明らかな様に、本発明の方がより短時間で撥水性能が現れており、速やかにコーティング液と反射防止膜の表面が反応することを示している。これにより、反射防止膜の表面に塗工された防汚膜が樹脂基材をロール状に巻き取る過程でその裏面に転写することを防げる。これに対し、従来は反射防止膜の成膜後に暴露工程及びエージング工程など反応を促進する手段を講じていないので、コーティング液を塗布後撥水防止性が発現するまでに長い時間がかかり、機能フィルム裏面への防汚膜の転写量が多くなってしまう。

【0019】図3を参照して、図1に示した成膜工程S1を具体的に説明する。(A)は反射防止膜の成膜に用いるスパッタ装置を表わしている。又、(B)は予めハードコート膜12が形成された樹脂基材11の上に成膜される反射防止膜14の具体的な構成例を表わしてい

る。図示の様に反射防止膜14は光学多層膜からなり、下から順に第一層(SiO₂)141、第二層(ITO)142、第三層(SiO₂)143、第四層(ITO)144及び第五層(SiO₂)145を積層した構成である。SiO₂は低屈折層として機能し、ITOは高屈折層として機能する。尚、ITOはインジウムと錫の複合酸化物で導電性を有しており、帯電防止効果も兼ね備えている。反射防止膜14は、外光の映り込みを和らげて好ましい画像を表示することができる様に設けられたもので、上述した様に屈折率の異なる薄膜材料が交互に積層された光学多層膜によって形成されている。ここで、反射防止膜14はその最表面にSiO₂が位置する様に構成されている。

【0020】反射防止膜14を成膜するスパッタ装置は、(A)に示す様に第一スパッタリング室104及び第二スパッタリング室106を備えている。第一スパッタリング室104にはスパッタリングターゲット・カソード組立物110と反応性ガス供給口112が設けられている。同様に、第二スパッタリング室106にもスパッタリングターゲット・カソード組立物111及び反応性ガス供給口113が設けられている。ここで、第一スパッタリング室104のスパッタリングターゲットはシリコン単結晶であり、第二スパッタリング室106のターゲットは錫を添加した金属インジウムである。又、スパッタリング用のガスはアルゴンであり、各スパッタリング室104、106に供給する反応性ガスは酸素である。

【0021】係る構成を有するスパッタリング装置で反射防止膜14を成膜する為、まず樹脂基材11をフィルム巻出し機102から冷却ロール103に沿って第一スパッタリング室104に供給し、ここで第一層(SiO₂)を形成する。続いて、第二スパッタリング室106で第二層(ITO)を形成する。更に、検出器107で第二層形成後の反射率を測定した後、フィルム巻取り機108で巻き取る。次に、巻取り機108で巻き取ったものを逆に繰り出し冷却ロール103に沿って、第一スパッタリング室104で第三層を形成させ(第二スパッタリング室106は単に通過)、同様に検出器109で第三層形成後の反射率を測定した後、巻出し機102に巻き戻す。再度巻出し機102から冷却ロール103に沿って(第一スパッタリング室104は単に通過)、第二スパッタリング室106で第四層を形成させ、検出器107で第四層形成後の反射率を測定した後巻取り機108に巻き取る。再度巻取り機108から冷却ロール103に沿って、第一スパッタリング室104で第五層を形成させ(第二スパッタリング室106は単に通過)、検出器109で第五層を形成後の反射率を測定した後巻出し機102に巻き取る。

【0022】図4は、図1に示した塗工工程を具体的に示した模式図である。図示する様に、反射防止膜14ま

でを形成した樹脂基材11をコーティング液216を貯留したコーティング槽217の上の一对のローラ218a、218b間に通してコーティング液216を塗布し、続いてこの樹脂基材11を乾燥機219に通すことによって塗布したコーティング液216を乾燥し、フッ素系樹脂からなる防汚膜を形成する。この後、防汚膜が形成されたことによって製造された機能フィルム10は、乾燥機219から出てロール状に巻き取られ、使用に供されるまで保管される。尚、ローラ218aはクロムメッキされた金属ロール、ローラ218bはゴムや軟質樹脂からなるものであり、下側のローラ218aは、その下部がコーティング液216中に浸った状態に配置されていることにより、コーティング液216をその上に通される樹脂基材11の下面(反射防止膜が形成された面)に塗布する様になっている。本発明では、この塗工工程を行なう前に図1に示した暴露工程S2及びエージング工程S3を行なっているので、反射防止膜に対する防汚膜の密着性が高まり、乾燥機219から出た機能フィルム10をロール状に巻き取った場合にその裏面に防汚膜が転写されることがなくなる。

【0023】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、防汚物質を含有したコーティング液を塗布する前に、ロールの巻き換え及びコーティング液のエージングを行なうことにより、コーティング液と反射防止膜表面との反応性を向上させ、撥水防汚性能の発現時間を短縮することができる。この発現時間が短くなる為、コーティング液を塗布し乾燥した後、ロール状に巻き取るまでにある程度防汚膜と反射防止膜の界面における化学反応が進み、機能フィルム裏面への防汚膜の転写量が少なくなる。この結果、機能フィルムをCRTなどへ貼り付けた時の接着性が改善するとともに、粘着剤がフィルム側ではなくCRT側に残留する不具合を防ぐことが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る機能フィルムの製造方法を示す模式図である。

【図2】本発明に従って製造された機能フィルムの撥水性の発現時間を示すグラフである。

【図3】本発明に係る機能フィルムの製造方法に含まれる成膜工程を示す模式図である。

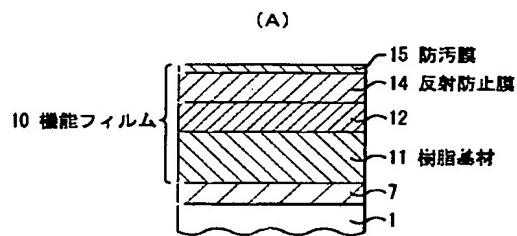
【図4】本発明に係る機能フィルムの製造方法に含まれる塗工工程を示す模式図である。

【図5】機能フィルムの貼着方法を示す説明図である。

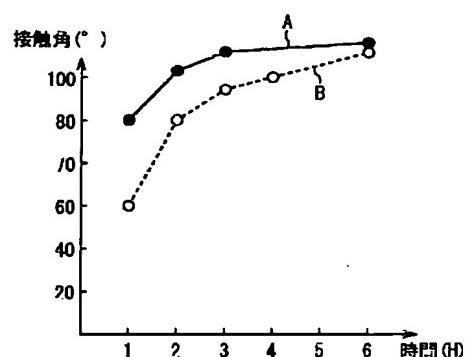
【符号の説明】

1……パネルガラス、7……粘着剤、10……機能フィルム、11……樹脂基材、12……ハードコート膜、14……反射防止膜、15……防汚膜、S1……成膜工程、S2……暴露工程、S3……エージング工程、S4……塗工工程

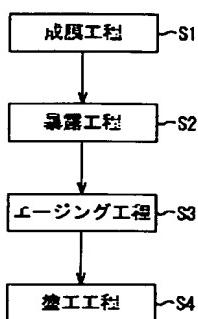
【図1】



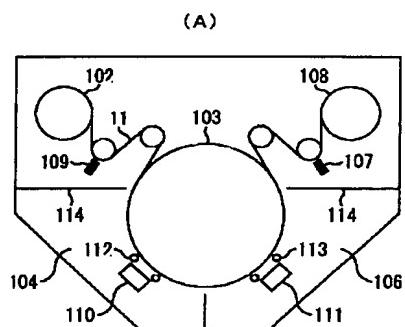
【図2】



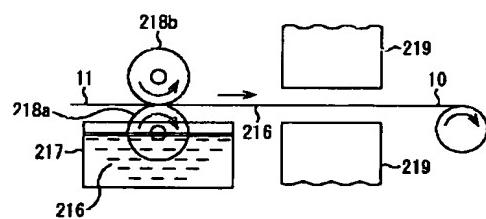
(B)



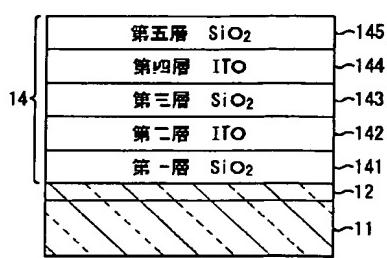
【図3】



【図4】



(B)



【図5】

